A115

## **EXHAUST GAS CLEANING CATALYST**

Publication number: JP2004082000 (A)

**Publication date:** 

2004-03-18

Inventor(s):

YAMATO MASANORI; HIRATA HIROTO

Applicant(s):

**TOYOTA MOTOR CORP** 

Classification:

- international:

B01D53/94; B01J23/63; B01J23/656; B01J23/89; B01D53/94; B01J23/54;

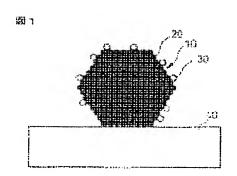
B01J23/89; (IPC1-7): B01J23/656; B01D53/94; B01J23/63; B01J23/89

- European:

**Application number:** JP20020247350 20020827 **Priority number(s):** JP20020247350 20020827

#### Abstract of JP 2004082000 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust gas cleaning catalyst having excellent combustion/removal ability for a hydrocarbon-based compound contained in an exhaust gas discharged from an internal combustion engine such as an automobile engine.; SOLUTION: The exhaust gas cleaning catalyst is constituted so that multiple metal colloid having a center part composed of a noble metal and a surface part composed of a transition metal except the noble metal is supported on a porous metal oxide support. It is preferable that the noble metal is at least one kind selected from among Pt, Pd and Rh and the transition metal is at least one kind selected from among Fe, Mn and Ce.; COPYRIGHT: (C)2004, JPO



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

1.

# (12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-82000 (P2004-82000A)

(43) 公開日 平成16年3月18日 (2004.3.18)

			(10) 2474			
(51) Int.C1. <sup>7</sup>	FI			テーマコード	(参考)	
BO1J 23/656	BO1J	23/64	104A	4D048		
BO1D 53/94	BO1J	23/89	ZABA	4G069		
BO1J 23/63	BOID	53/36	104Z			
BO1J 23/89	BO1J	23/56	301A			
		審查請	求 未謂求	請求項の数 2 OL	(全 9 頁)	
(21) 出願番号	特願2002-247350 (P2002-247350)	(71) 出願人	000003207	7		
(22) 出願日	平成14年8月27日 (2002.8.27)	(12)		助車株式会社		
(==) HASH	1 33411 1 37411 1 (2002) 3121			田市トヨタ町1番地		
		(74) 代理人				
		( 2) ( 4-2) (	弁理士 7			
		(74) 代理人				
		( , , , , , , ,		第四 準一		
		(74) 代理人	100122161			
		` ,	弁理士 沿	度部 崇		
		(74) 代理人	100082898	3		
		, , , , , , ,	弁理士 7	西山 雅也		
		(72) 発明者	大和 正統	<b>E</b> .		
				田市トヨタ町1番地	トヨタ自動	
			車株式会社			
				最	終頁に続く	

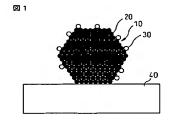
### (54) 【発明の名称】排ガス浄化触媒

#### (57)【要約】

【課題】自動車用エンジン等の内燃機関から排出される 排気ガス中に含まれる炭化水素系化合物の燃焼・除去能 力に優れた排ガス浄化触媒を提供する。

【解決手段】貴金属からなる中心部、及び貴金属を除く 遠移金属からなる表層部を有する複合金属コロイドを、 多孔質金属酸化物担体上に担持して、排ガス浄化触媒を 構成する。さらに、貴金属がPt、Pd、及びRLから 選ばれる少なくとも1種であり、遺移金属がFe、Mn 、及びCeから選ばれる少なくとも1種であることが特 に好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

貴金属からなる中心部、及び貴金属を除く遷移金属からなる表層部を有する複合金属コロイドが、多孔質金属酸化物担体上に担持されていることを特徴とする排がス浄化触媒。

【請求項2】

前記貴金属がPセ、Pd、及びRんから選ばれる少なくとも1種であり、前記遺移金属がFe、Mn、及びCeから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化触媒。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排かス浄化触媒、特に、排かス中に含まれる炭化水素系化合物を燃焼・除去するための排がス浄化触媒に関する。

[0002]

【従来の技術】

一般に、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排がス中には、炭化水素系化合物(以下「HC」という。)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO×)等の物質が含まれている。これらの物質の排出量を減らすために、エンジンの空燃比等の、燃烧条件の最適化の他、排がス中に含まれる物質を排がス浄化触媒によって除去する方法が一般的に用いられている。

[0003]

この排がス浄化触媒としては、アルミナ等の多孔質金属酸化物担体に、白金(Pt)、ロジウム(RL)、パラジウム(Pd)等の貴金属を担持した、いわゆる三元触媒が一般的である。この三元触媒は、CO及びHCを酸化するとともに、NO× をN2 に還元する能力を有することが知られている。

[0004]

しかしながら、例えば、比較的低温でもCO酸化能力が優れているとされるパラジウム系低温活性触媒は、低温におけるHC及びNO×の浄化性能が低く、空気過剰の退合気条件下での燃焼、いわゆるリーン条件で排出される排がスの浄化を充分に行うことができないという欠点を有している。この欠点を解消する目的で、Pdが担持されたアーアルミナ、及び助触媒である酸化セリウム及びセリウムープラセオジウム(CeーPr)複合酸化物を含む触媒層、並びにこの触媒層の上に形成された、Pt及びRんが担持された酸化セリウム触媒層を有する排がス浄化触媒が提案され、CO及びNO×の浄化能力とともに、優れたHC浄化能力を有することが、特開平9-313893号公報に開示されている。

[00005]

しかしながら、上記触媒においても、助触媒である酸化セリウム及びCe-P r 複合酸化物は、排ガスを浄化する条件下で酸化劣化されやすく、低温でのH C 燃烧活性も未だ充分なものとはいえない。

[0006]

一方、本出願人は、特開20000-140644号公報において、P七及びPdの少なくとも一方とRんを複合化した複合金属コロイドをセオライトの細孔外に担持した、排気ガス中のNO×を還元浄化するための排気がス浄化触媒を開示した。また、特開2000-296389号公報において、排がス浄化触媒として用いることができる、それでれが異なる金属からなるコア及びシェルを有し、コアの金属がシェルの金属より酸化され易い金属である複合金属コロイドを開示した。また、特開2002-102679号公報において、貴金属を含む遺移金属から選択された複数の金属が、本質的に均一に混合された構造を有する複合金属コロイドを開示した。

[0007]

しかし、上記複合金属コロイドを用いた排がス浄化触媒も、充分な、HC浄化能力を有しているとは言えず、HCの燃焼能力が高い複合金属コロイド、及びその金属コロイドを排

10

. 43

20

30

40

ガス中のHC浄化のために用いた排ガス浄化触媒は、これまで知られていなかった。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排気がス中に含まれるHCの燃烧・除去能力に優れた排がス浄化触媒に関する。

[0009]

【課題を解決するための手段】

本発明の排力ス浄化触媒は、貴金属からなる中心部、及び貴金属を除く遷移金属からなる表層部を有する複合金属コロイドが、多孔質金属酸化物担体上に担持されていることを特徴とする。

[0010]

さらに、本発明の排がス浄化触媒は、前記貴金属がPt、Pd、及びRんから選ばれる少なくとも1種であり、前記遺移金属がFe、Mn、及びCeから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0011]

【発明の実施の形態】

本発明者は、貴金属からなる中心部、及び貴金属を除く遷移金属からなる表層部を有する複合金属コロイドが、多孔質金属酸化物担体上に担持されて構成された排がス浄化触媒が、排がス中に含まれるHCを燃焼・除去する能力に優れていることを見いだし、さらに、複合金属コロイドの中心部を構成する貴金属がPt、Pd、及びRんから選ばれる少なくとも1種である場合に、特にHCを燃焼・除去する優れた能力を有することを見いだし、本発明を完成したものである。

[0012]

本発明を図りに基づいて説明する。図1は、本発明の排がス浄化触媒の構成及び本発明の複合金属コロイドの断面を示した概念図である。

[0013]

図1の10は、複合金属コロイドを表し、多孔質金属酸化物担体40の表面に担持されている。なお、40は、多孔質金属酸化物担体の一部を表し、10は複合金属コロイドの断面を表す。なお、図1において複合金属コロイドの断面を6角形で示しているのは、本発明の複合金属コロイドが多面体構造を有し、その断面が6角形を示す場合があることによるものであり、本発明の複合金属コロイドは、6角形の断面を有するものに限定されない。図1の20は、複合金属コロイドの中心部を構成する貴金属である。図1の30は、複合金属コロイドの表層部を構成する遺移金属である。図1は、中心部を構成する貴金属20の表面の一部を遺移金属30が覆っている場合を示している。

[0014]

本明細書中、貴金属とは、金(Au)、白金(Pt)、イリジウム(I P)、銀(A B)、パラジウム(Pd)、及びロジウム(R h)をいい、図1 に示した中心部を構成する貴金属20は、これらの中から選択される1 種以上の貴金属であり、排がス中のHCの燃焼・除去能力が高い点から、Pt、A B、及びPdから選ばれる1種以上であることが特に好ましい。

[0015]

10

20

30

40

. 4.

20

40

50

[0016]

本発明の複合金属コロイドは、例えば、米沢 徹「化学と工業」第50巻2号147~150頁(1997年)に開示されている方法を応用することによって製造することができる。なお、本明細書中、以下の「塩」は「錯塩」を含み、「イオン」は「錯イオン」を含む。すなわち、適当な高分子、例えば、ポリビニルビロリドン等の存在下に、上記の貴金属のイオンを還元して貴金属コロイドを析出させ、続いて上記の遷移金属のイオンを添加してさらに還元することにより、貴金属コロイドを中心とし、その表面に遷移金属の表面層を有する複合金属コロイドが得られる。

[0017]

この金属コロイドの製造方法において、上記貴金属のイオン及び上記遷移金属のイオンを共存させ、それらの金属イオンを適当な還元削によって同時に還元した場合でも、還元されやすい貴金属が先に還元されて複合金属コロイドの中心部を構成し、貴金属よりも還元されにくい遷移金属イオンがその後に還元されて析出することにより、本発明の複合金属コロイドが得られる。

[0018]

なお、上記の複合金属コロイドの製造において用いられる貴金属のイオン及び遷移金属のイオンは、実際には貴金属及び金属の塩の形で用いられ、水溶性の塩を用いることが特に好ましい。

サましい。 【0019】

本発明の複合金属コロイドの製造方法の一例を以下に示す。 贵金属イオンを含む塩及び、例えばポリビニルビロリドンを含む水溶液を適当な還元剤に よって還元する。例えばポリピニルピロリドンは、ポリピニルピロリドンを構成するピニ ルピロリドン単位の合計モル数が、用いる貴金属イオンの合計モル数に対して過剰である ことが好ましい。例えば、上記ピニルピロリドン単位として、貴金属イオンの10~40 倍のモル数に相当するポリピニルピロリドンを用いることが好ましい。貴金属イオンを還 元するための還元剤としては、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、イソプロバ ノール等を用いることが好ましく、特にエタノールが好ましい。具体的には、例えば、ポ リピニルピロリドン、貴金属イオンを含む水-エタノ-ル溶液を調製し、室温から加熱還 流条件下で貴金属イオンの還元を行うことによって貴金属コロイドが得られる。次に、遷 移金属イオンを含む塩の水溶液を添加し、遷移金属イオンを還元するとともに、上記貴金 属コロイド表面に遺移金属の表層部を形成させる。この場合、用いる贵金属及び遺移金属 のモル比、及び生成した複合金属コロイドの平均粒子径によって、表層部を形成する遺移 金属が、得られた複合金属コロイド表面全体を覆うか、又は複合金属コロイド表面の一部 を覆うかが決定するが、HC燃焼触媒としての活性が高いことから、遷移金属が複合金属 コロイドの表面の全部を覆わずに表面の一部のみを覆っており、貴金属がらなる複合金属 コロイドの中心部が表面の一部に露出していることが、特に好ましい。上述の通り、複合 金属コロイドの平均粒子径、並びに、用いる貴金属塩及び用いる遷移金属塩のモル比を適 当な値に設定することにより、複合金属コロイドの表面の一部のみを遷移金属が覆うよう にすることができる。すなわち、用いる遺移金属の塩を少なくすることによって、遺移金 属が複合金属コロイド表面を覆う割合を少なくすることができる。

[0020]

上記方法によって得られる、本発明の複合金属コロイドは、通常2~10nmの平均粒子径をもつ、多面体構造を有する。

[0021]

本発明の排がス浄化触媒は、上記複合金属コロイドを担体上に担持して構成される。複合金属コロイドを担持する担体は、内燃機関から排出される排気がスを浄化するための浄化触媒に用いられる公知の担体材料を用いることができるが、多孔質金属酸化物を用いることが好ましい。例えば、セオライト、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア等の多孔質金属酸化物担体から選ばれる1種以上を担体として用いることができる。酸素ストレージ能といわれる、酸素を吸蔵・放出する機能を有することが知られる、酸化セリウム、酸

30

40

化ジルコニウム、特開平9-40425号公報に記載されているセリウムージルコニウム 複合酸化物、特開平9-175823号公報に記載されているセリウムージルコニウムー 希土類金属酸化物等を用いることもできる。さらに上記の各種金属酸化物から選ばれる2 種以上の混合物を用いることもできる。

[0022]

上記多礼質金属酸化物に上記複合金属コロイドを担持させる方法は、公知の方法を使用することができる。例えば、複合金属コロイドの水溶液を多孔質金属酸化物に吸水担持した後、乾燥し、さらに焼成する方法が例示できるが、これに限定されない。多孔質金属酸化物への、複合金属コロイドの担持量は、任意に定めするが、担持量が少ないとHC燃焼・除去性能が充分ではなく、担持量が多くなるとHC燃焼・除去性能が頭打ちになるにもかかわらず、コストが高くなることから好ましくない。一般的には、多孔質金属酸化物1分当たり、貴金属の総量で、0.1×10<sup>-4</sup>~10×10<sup>-4</sup> モルとなるように、金属酸化物に複合金属コロイドを担持する。

[0023]

多孔質金属酸化物に複合金属コロイドを吸水担持し、乾燥後、焼成する時の焼成温度は、 当業者が最適な条件を選択することができるが、例えば400~600℃が好ましい。

[0024]

本発明の排ガス浄化触媒は、例えば、粉末又はペレット等の成形体として使用することができるほか、触媒基材にコートして用いることができる。触媒基材としては、セラミックス製ハニカムフィルター、色金製フィルター、並びにセラミックス繊維を用いることができる。触媒基材としては金属繊維製フィルター等の、自動車排気がス浄化触媒基材として知られている材料を用いることができ、特に、耐熱性、耐熱衝撃性に優れることがいまって、製ハニカムを用いることができる。あるいは、当業者に公知の方法、例ははウォッシュコート等の方法によって行うことができる。あるいは、全国では、多利質金属酸化物をコートした後、この多孔質金属酸化物表面に、上記複合金属コロイドを担持させることもできる。触媒基材上にコートする排がス浄化触媒の量は、コートすることが可能な範囲内で、任意に定めることができる。

[0025]

以下、本発明の排がス浄化触媒を、実施例に基づき、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0027]

【実施例】

[実施例1] (排ガス浄化触媒Aの調製)

ジニトロジアンミンP t (Pt (NO $_2$ )  $_2$  (NH $_3$ )  $_2$ ) 水溶液(1.000分(5.12×10 $^{-3}$  moI) のPtを含む。)に水を加えて全量を200分にした。別途、ポ

リピニルピロリドン11、479(ピニルピロリドンモノマーに換算して、0、1025molであり、前記P七のモル数の20倍molに相当する。)を、水2009とエタノール1009との混合溶媒に溶解し、均一な溶液を調製した。これらP七塩水溶液及びポリピニルピロリドン溶液を混合し、得られた溶液を25℃で24時間増 した。この溶液をその後すらに95℃で6時間、加熱還流して黒色のP七コロイド溶液を得た。

このPtコロイド溶液中に、N2 がスを100m | /minの流量で1時間パプリングし、溶液中の酸素を除去した後、マドにH2 がスを10m | /minの流量で15分間パプリングした。この溶液に、硝酸Mn水溶液(0.056分(1.02×10<sup>~3</sup> mol)を含む。)を添加し、室温で1時間撹 した(この条件下で、上記Ptコロイド表面にMnが吸着される。)。さらに、この溶液をロータリーエパポレーターで濃縮し、金属濃度が3.55質量%(Ptが3.36質量%、Mnが0.19質量%、PtとMnのモル比は10対2である。)である複合金属コロイド溶液とした。なお、この溶液は、一ヶ月室温で放置した後でも、沈殿を生じない均一な溶液であった。

[0029]

次に、 $A \mid_2 O_3$  粉末 19.69 をイオン交換水中に分散し、上記複合金属コロイド溶液(P 七 evalorization 19.69 た 及び valorization 19.69 を valorization 19.69 をvalorization 19.

[0030]

[実施例2]

[0031]

[0032]

[実施例3]

実施例2で用いた硝酸Ce水溶液に代えて、硝酸Fe水溶液(Feを0.057分(1.02×10<sup>-3</sup> mol)含む。)を用い、その他は実施例2と同様にして、金属濃度が3.65質量%(P d が3.30質量%、Fe f 0.35質量%である。)である複合金属コロイド溶液を得た。

[0033]

次に、 $A \mid _2 O_3$  粉末 19.69 をイオン交換水中に分散し、上記複合金属コロイド溶液 4 (Pd を 0.409、及びドミを 0.042 含有する量)を加え、濃縮乾固し、乾燥した後、粉砕し、450 でで 2 時間焼成して、排ガス 浄化触媒でを 得た。排ガス浄化触媒 C は、直径  $1\sim 2$  mmのペレットに形成し、性能評価試験に用いた。

[0034]

[比較例1]

実施例2で用いた硝酸P d 水溶液の量を1.2倍に増量し、かつ硝酸C e 水溶液を用いず、その他は実施例2と同様にして、金属濃度が4.33質量%である、P d コロイド溶液を得た。さらに、実施例2と同様の方法により、A I 2 O 3 粉末19.6分に前記P d コロイド(P d を 0.400分含有する量)が担持された排がス浄化触媒Dを得た。排がス浄化触媒D は、直径1~2mmのペレットに形成し、性能評価試験に用いた。

20

رايد .

[0035]

[ 比較例 2 ]

金属コロイドをあらかしの調製することなく、ジニトロジアンミンP 七水溶液、及び硝酸Mn水溶液を用い、Al2〇gにP 七及びMnを担持して、実施例1で調製した排かス浄化触媒Aと同じ金属組成を有する排かス浄化触媒Eを調製した。排かス浄化触媒Eは、直径1~2mmのペレットに形成し、性能評価試験に用いた。

[0036]

[比較例3]

金属コロイドをあらかしめ調製することなく、硝酸Pd水溶液、及び硝酸Ce水溶液を用い、Al2O3にPd及びCeを担持して、実施例2で調製した排がス浄化触媒Bと同じ金属組成を有する排がス浄化触媒Fを調製した。排がス浄化触媒Fは、直径1~2mmのペレットに形成し、性能評価試験に用いた。

[0037]

[ 比較例4]

金属コロイドをあらかしめ調製することなく、硝酸Pd水溶液、及び硝酸Fe水溶液を用い、AI20gにPd及びFeを担持して、実施例3で調製した排がス浄化触媒Cと同じ金属組成を有する排がス浄化触媒Gを調製した。排がス浄化触媒Gは、直径1~2mmのペレットに形成し、性能評価試験に用いた。

[0038]

[排ガス浄化触媒の性能評価]

排かス浄化触媒のペレット1、09を、実験室用モデルがス評価装置の反応管内部に設置した。 $CH_4$ (1000PPm)/NO(800PPm)/СО(0、2%)/ $O_2$ (4.0%)/ $H_2$ O(10%)/ $N_2$ (残り、合計100体積%)の組成を有するモデル排がス(入りがス)をこの反応管内に流通させながら、反応管内の触媒温度を20℃/Miので上昇させ、この反応管を通過して出てくるモデル排かス(出かス)中の $CH_4$ の濃度が500PPMになる温度(50%浄化温度)を調べた。上記実施例及び比較例で調製した排がス浄化触媒A~Gのペレットのされぞれに対して、この評価を行った。得られた $CH_4$ の50%浄化温度を表1に示す。

[0039]

【 表 1 】

	排ガス浄化触媒(貴金属-遷移金鷹)	50%CH₄浄化
		温度(℃)
実施例 1	A (P t ーM n 複合金属コロイド)	330
実施例2	B(PdーCe複合金属コロイド)	3 4 5
実施例3	C(PdーFe複合金属コロイド)	355
比較例1	D (Pd金属コロイド)	4 4 5
比較例2	E(PtーMn非コロイド)	405
比較例3	F (PdーCe非コロイド)	395
比較例4	G(PdーFe非コロイド)	410

40

20

30

表 1 に示したように、複合金属コロイドが多孔質金属酸化物担体上に担持された本発明の排がス浄化触媒は、CH4の50%浄化温度が低く、HC浄化能力が高いことがわかる。 【0040】

【発明の効果】

本発明の排ガス浄化触媒は、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排ガス中に含まれるHCを効率良く燃焼・除去することができ、触媒温度が低くても、HCの燃焼活性が高い。本発明の排ガス浄化触媒は、自動車用エンジン等の排ガス浄化触媒として好適である。

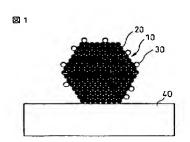
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排ガス浄化触媒を示した概念図である。

【符号の説明】

- 10 複合金属コロイド
- 20 複合金属コロイドの中心部を構成する贵金属
- 30 複合金属コロイドの表層部を構成する遷移金属
- 40 多孔質金属酸化物担体

### 【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 平田 裕人

受知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 F ターム(参考) 4D048 AA18 AB01 BA19X BA28X BA30X BA31X BA33Y BA36X BB01 4G069 AA03 BB02A BB02B BC43A BC43B BC62A BC62B BC66A BC66B BC71A BC72A BC72B BC75B BC75B CA03 CA07 CA18 EA02Y EB18Y EC28